

**Ink jet recording paper and ink jet recording method**

Patent Number: ☐ US6165606  
Publication date: 2000-12-26  
Inventor(s): MOCHIZUKI YOSHIHIRO (JP); ONODERA AKIRA (JP); KASAHARA KENZO (JP); TSUCHIYA MASARU (JP)  
Applicant(s): KONISHIROKU PHOTO IND (JP)  
Requested Patent: ☐ JP10217601  
Application Number: US19980017066 19980202  
Priority Number (s): JP19970023808 19970206  
IPC Classification: B41M5/00  
EC Classification: B41M5/00J  
Equivalents:

**Abstract**

An ink-jet recording sheet has a recording layer comprising a hydrophilic binder, fine inorganic particles having an average primary particle diameter of 30 nm or less, and a cation type water-soluble mordant having an average molecular weight of 50,000 or less. An ink-jet recording method in which excellent water resistance is provided.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-217601

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月18日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup> 識別記号

B 4 1 M 5/00  
B 4 1 J 2/01  
// D 2 1 H 27/00

F I

B 4 1 M 5/00 B  
B 4 1 J 3/04 1 0 1 Y  
D 2 1 H 5/00 Z

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平9-23808

(22) 出願日 平成9年(1997) 2月6日

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社  
東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 笠原 健三

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

(72) 発明者 土屋 勝

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

(72) 発明者 望月 美宏

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用紙及びインクジェット記録方法

(57) 【要約】

【課題】 支持体上に無機微粒子を含有する空隙層を記録層として有する記録用紙の、空隙層中にカチオン性の媒染剤を添加して高い耐水性を達成し、無機微粒子とカチオン性ポリマーとの間で凝集物の形成を無くして光沢性を低下させないインクジェット記録用紙及びインクジェット記録方法の提供。

【解決手段】 支持体上に、親水性バインダー、1次粒子の平均粒径が30nm以下の無機微粒子及び平均分子量が5万以下のカチオン型の水溶性媒染剤を含有する記録層を少なくとも1層有することを特徴とするインクジェット記録用紙。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、親水性バインダー、1 次粒子の平均粒径が 30 nm 以下の無機微粒子及び平均分子量が 5 万以下のカチオン型の水溶性媒染剤を含有する記録層を少なくとも 1 層有することを特徴とするインクジェット記録用紙。

【請求項 2】 前記無機微粒子の少なくとも一部が気相法により合成された微粒子シリカであることを特徴とする請求項 1 に記載のインクジェット記録用紙。

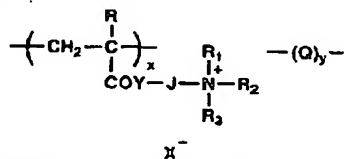
【請求項 3】 前記親水性バインダーがポリビニルアルコール又はその誘導体であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のインクジェット記録用紙。

【請求項 4】 前記記録層が親水性バインダーを架橋し得る硬膜剤を含有することを特徴とする請求項 1～3 の何れか 1 項に記載のインクジェット記録用紙。

【請求項 5】 前記カチオン型の水溶性媒染剤が、下記一般式 (1) で表されることを特徴とする請求項 1～4 の何れか 1 項に記載のインクジェット記録用紙。

【化 1】

一般式 (1)



〔式中、R は水素原子又は炭素原子数が 1～4 のアルキル基を表し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 及び R<sub>3</sub> はそれぞれ炭素原子数が 1～4 のアルキル基を表す。Y は酸素原子又は -N (R<sub>4</sub>) - 基 (但し R<sub>4</sub> は水素原子又はアルキル基を表す) を表し、J は 2 価の連結基を表す。X<sup>-</sup> は陰イオンを表す。Q はエチレン性不飽和基を有しカチオン性基を有さない単量体から誘導される繰り返し単位を表す。但し、Q を構成する単量体の (無機性/有機性) の値は 0.5 以上である。また、Q は 2 種以上の単量体を共重合した場合も含む。x は 30～100 モル%、y は 0～70 モル% である (但し、x + y = 100 モル% である)。〕

【請求項 6】 前記支持体が原紙の両面をポリオレフィン樹脂で被覆した紙支持体であることを特徴とする請求項 1～5 に記載の何れか 1 項に記載のインクジェット記録用紙。

【請求項 7】 請求項 1～6 の何れか 1 項に記載のインクジェット記録用紙に水性インクを用いて記録することを特徴とするインクジェット記録方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は水溶性染料を含有するインクを用いて画像を記録するインクジェット記録用紙に関し、特に高いインク吸収性、高光沢性及び記録後の画像の耐水性や耐湿性を改良したインクジェット記録用紙及びインクジェット記録方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 インクジェット記録は、インクの微小液滴を種々の作動原理により飛翔させて紙などの記録シートに付着させ、画像・文字などの記録を行うものであるが、比較的高速、低騒音、多色化が容易である等の利点を有している。この方式で従来から問題となっていたノズルの目詰まりとメンテナンスについては、インク及び装置の両面から改良が進み、現在では各種プリンター、ファクシミリ、コンピューター端末等、さまざまな分野に急速に普及している。

【0003】 その詳細は例えば、インクジェット記録技術の動向 (中村孝一編、平成 7 年 3 月 31 日、日本科学情報株式会社発行) に記載されている。

【0004】 このインクジェット記録方式で使用されるインクジェット記録用紙としては、印字ドットの濃度が高く、色調が明るく鮮やかであること、インクの吸収が早く印字ドットが重なった場合に於いてもインクが流れ出したり滲んだりしないこと、印字ドットの横方向への拡散が必要以上に大きくなく、かつ周辺が滑らかでばやけないこと等が一般的には要求されている。

【0005】 インクジェット記録用紙としては従来から種々のインクジェット記録用紙が用いられている。例えば、普通紙、紙支持体上に親水性バインダーと無機顔料から成る層を塗設した各種の塗工紙 (アート紙、コート紙、キャストコート紙等)、更にはこれらの紙、透明又は不透明の各種のプラスチックフィルム支持体或いは紙の両面をプラスチック樹脂で被覆した各種の支持体上に記録層としてインク吸収性層を塗設した記録用紙が用いられている。

【0006】 上記インク吸収性層としては、親水性バインダーを主体に構成されるいわゆる膨潤型のインク吸収性層と、空隙層を記録層中に持つ空隙型のインク吸収層に大きく分けられる。

【0007】 膨潤型インク吸収性層の利点はインク溶媒 (水及び高沸点有機溶媒) が完全に蒸発した後では非常に高い光沢性と高い最高濃度が得られる点にあるが、反面、インク吸収速度が後述する空隙型記録用紙に比べて遅く、高インク領域でビーディング等を起こしてザラツキの発生による画質が低下しやすい問題があり、更にインク溶媒、特に高沸点有機溶媒の蒸発が極めて遅いために印字後しばらくは親水性バインダー中に高沸点有機溶媒が残存して親水性バインダーが膨潤した湿潤状態に長期間置かれることに伴う問題がある。

【0008】 具体的には印字後数時間、場合により数日間印字表面を強く擦ったり紙などを重ねることができない状況にある。

【0009】 一方、空隙型のインク吸収性層は、記録層中に空隙を有するために高いインク吸収性を示す。このため、膨潤型に比較して高インク領域における画像のビーディングが起こりにくく高濃度域において画質の劣化

が少ない。

【0010】また、空隙型のインク吸収性層は空隙容量がインク量に対して十分あれば、空隙構造中に有機溶媒が残存していたとしても、少なくとも表面は印字直後に見かけ上乾いた状態になり、表面に触れたりプリント同士を重ね合わせること等も一応可能となる。

【0011】この種のインク吸収性層としては、比較的透明性の高い層が形成される点から低屈折率（特に約1.6以下の屈折率が好ましい）でしかも粒径の小さな微粒子（特に200nm以下が好ましい）が好ましく用いられ、中でもかかる条件を満たすシリカ微粒子が空隙を効率良く形成し、しかも比較的高い光沢性が得られ、高い最高濃度の画像が得られることなどから特に好ましく用いられる。

【0012】上記粒径の小さな無機微粒子をインクジェット記録用紙に使用する従来技術として、例えば、特開昭57-14091号、同60-219083号、同60-219084号、同61-20797号、同61-188183号、同63-178084号、特開平2-274857号、同4-93284号、同5-51470、同5-278324号、同6-92011号、同6-183131号、同6-183134号、同6-297830号、同7-17125号、同7-52526号、同7-81214号、同7-101142号、同7-117335号、同7-179029号、同7-137431号、同8-25800号、同8-67064号及び同8-118790号等の各公報に記載されているコロイダルシリカ、特公平3-56552号、特開昭63-170074号、特開平2-113986号、同2-187383号、同7-276789号、同8-34160号、同8-132728号及び同8-174992号の各公報に記載されている気相法により合成された微粒子シリカ、例えば特公平3-24906号、同3-24907号、同6-98844号、同7-2430号、同7-121609号、特開昭60-245588号、特開平2-43083号、同2-198889号、同2-263683号、同2-276671号、同3-215081号、同3-215082号、同3-281383号、同3-281384、同3-284978号、同4-67985号、同4-67986号、同4-92813号、同4-115984号、同4-202011号、同4-267179号、同4-263981号、同4-263982号、同4-263983号、同4-267180号、同4-308786号、同4-320877号、同4-323075号、同4-345883号、同5-16517号、同5-24335号、同5-24336号、同5-32037号、同5-32413号、同5-32414号、同5-50739号、同5-124330号、同5-301441号、同6-55829号、同6-183133号、同6-18313

5号、同6-183126号、同6-199034号、同6-199035号、同6-255235号、同6-262844号、同6-270530号、同6-297831号、同6-183187号、同6-48016号、同7-76162号、同7-89216号、同7-89211号、同7-76161号、同7-108754号、同7-125412号、同7-164730号、同7-172038号、同7-232473号、同7-232474号、同7-232475号、同7-237348号、同7-246769号、同7-276783号、同7-290816号、同7-304249号、同8-2087号、同8-2090号、同8-2091号、同8-2093号、同8-25796号、同8-72388号、同8-90900号、同8-108614号、同8-112964号、同8-197832号及び同8-258397号等に記載されている多孔質アルミナ又はその水和物、例えば、特開昭57-120486号、同57-129778号、同58-55283号、同61-20792号、同63-57277号、特開平4-250091号、同3-251487号、同4-250091号、同4-260092号及び同7-40648号等に記載された微粒子炭酸カルシウム等が挙げられる。

【0013】中でも、微粒子シリカを使用した場合には記録画像の濃度低下が最も少なく高い最高濃度を有する写真調の鮮明なカラー画像が得られる。

【0014】前記空隙型のインク吸収性層を支持体上に有するインクジェット記録用紙は、特に高い光沢性、高空隙率、高い最高濃度が得られる点で優れており、しかも比較的高い平面性の支持体を使用した場合に高い光沢面を持つインクジェット記録用紙が得られるが、一方で染料が水溶性で有るが故に、記録後に高湿度状態に長期間保存した場合や水滴が付着した場合等に染料が滲み出してしまう問題がある。

【0015】この染料の耐水性や耐湿性を改良するために、従来から色素を固定させる種々の方法が提案されている。特に有効な手段は3級又は4級の窒素原子を有するポリマーを均一な水溶液として又は微粒子ラテックスとして添加する方法である。

【0016】例えば特開昭57-36692号にはゼラチンをバインダーの一部とし塩基性媒染剤を含有する塗布液をインク受容層として原紙やポリエチレンテレフタレートフィルム支持体上に塗布したインクジェット記録用紙が記載されている。

【0017】特開昭53-49113号には、紙内にポリエチレンイミンを含浸させた水性インキ用インクジェット記録用紙が記載されている。

【0018】特開昭58-24492号にはカチオン又はアニオン基を有する電解質ポリマーを有する記録材が記載されている。

【0019】特開昭63-224988号には、インク受容層内に第1級ないし第3級アミン又は第4級アンモニウム塩を含有し、インク保持層のpHが2～8にある被記録材料が記載されている。

【0020】特開昭63-307979号には、3級又は4級窒素原子を有する親水性ポリマー媒染剤と親水性基を有する重合体を含有する層を有するインクジェット記録シートが記載されている。

【0021】特開昭59-198186号及び同59-198188号にはポリエチレンイミンの有機塩基を基10材中又は基材上の塗工層中に含有させた被記録材料が記載されている。

【0022】特開昭60-46288号には特定染料を含有するインクとポリアミン等を含有する記録材料を用いたインクジェット記録方法が記載されている。

【0023】特開昭61-61887号、同61-72581号、同61-252189号及び同62-174184号にはポリアリルアミンを含有するインクジェット記録用紙が記載されている。

【0024】特開昭61-172786号には分子間水素結合を有するポリマー（ゼラチン、ポリエチレニン等）と分子間に水素結合性基を有しないポリマー（ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン等）を含有するインクジェット記録材料が記載されている。

【0025】特開昭63-162275号にはカチオン性ポリマーとカチオン性界面活性剤を支持体上に塗布又は含浸させたインクジェット記録用紙が記載されている。

【0026】特開平6-143798号にはプラスチック支持体上に第4級アンモニウム塩重合体とカチオン変20成ポリビニルアルコールを主成分とする染料定着層とその上に設けられた染料透過・インク吸収性層を重ねたインクジェット記録シートが記載されている。

【0027】更に、特開昭59-20696号、同59-33176号、同59-33177号、同59-96987号、同59-155088号、同60-11389号、同60-49990号、同60-83882号、同60-109894号、同61-277484号、同61-293886号、同62-19483号、同62-198493号、同63-49478号、同63-115780号、同63-203896号、同63-274583号、同63-280681号、同63-260477号、特開平1-9776号、同1-24784号、同1-40371号、同3-133686号、同6-234268号、同7-125411号等にはそれぞれ特定の3級又は4級の窒素原子を含有するポリマー又は化合物をインク受容層中に添加することが記載されている。

【0028】かかる先行技術に記載されている染料を固定する技術は、染料の固定という点からはそれなりの効

果を認められるが、一方でカチオン性のポリマーを使用するという点に起因する問題がある。

【0029】即ち、高いインク吸収性を達成するために、支持体上に無機微粒子を多量に使用した場合、微粒子とカチオン性ポリマーとの間で凝集が起きて粗大微粒子が出来やすくなる。このためにかかる塗布液を支持体上に塗布して記録層を形成しても良好な光沢性が得られにくくなる問題がある。

【0030】特開平2-188287号にはインク吸収性を有する支持体上に超微粒子無水シリカとカチオン性ポリマーを混合して得られる層を設けたインクジェット記録用紙によって、紙らしい風合いや手触りを保ったまま均一な画質で記録濃度が高いインクジェット記録用紙が得られることが記載されている。

【0031】しかしながら、上記特許に記載されている技術のみでは塗布液の形成段階で凝集物の形成が起こりやすく、記録層に高い光沢が得にくい。上記特許で記載されているように紙の風合いを得ることのみを目的とするなら、かかる技術のみで十分であるが、写真等のように高い光沢性を得るためには不十分である。

【0032】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の実態に鑑みてなされたものであって、本発明が解決しようとする課題は、支持体上に無機微粒子を含有する空隙層を記録層として有するインクジェット記録用紙の、空隙層中にカチオン性の媒染剤を添加して高い耐水性を達成し、無機微粒子とカチオン性ポリマーとの間で凝集物の形成を無くして光沢性を低下させないインクジェット記録用紙及びインクジェット記録方法を提供することにある。

【0033】

【課題を解決するための手段】本発明の上記課題は以下の構成により達成される。

【0034】1. 支持体上に、親水性バインダー、1次粒子の平均粒径が30nm以下の無機微粒子及び平均分子量が5万以下のカチオン型の水溶性媒染剤を含有する記録層を少なくとも1層有することを特徴とするインクジェット記録用紙。

【0035】2. 前記無機微粒子の少なくとも一部が気相法により合成された微粒子シリカであることを特徴とする前記1に記載のインクジェット記録用紙。

【0036】3. 前記親水性バインダーがポリビニルアルコール又はその誘導体であることを特徴とする前記1又は2に記載のインクジェット記録用紙。

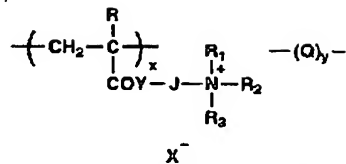
【0037】4. 前記記録層が親水性バインダーを架橋し得る硬膜剤を含有することを特徴とする前記1～3の何れか1項に記載のインクジェット記録用紙。

【0038】5. 前記カチオン型の水溶性媒染剤が、下記一般式(1)で表されることを特徴とする前記1～4の何れか1項に記載のインクジェット記録用紙。

【0039】

## 【化2】

## 一般式(1)



【0040】式中、Rは水素原子又は炭素原子数が1～4のアルキル基を表し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>はそれぞれ炭素原子数が1～4のアルキル基を表す。Yは酸素原子又は-N(R<sub>4</sub>)-基(但しR<sub>4</sub>は水素原子又はアルキル基を表す)を表し、Jは2価の連結基を表す。X<sup>-</sup>は陰イオンを表す。Qはエチレン性不飽和基を有しカチオン性基を有さない単量体から誘導される繰り返し単位を表す。但し、Qを構成する単量体の(無機性/有機性)の値は0.5以上である。また、Qは2種以上の単量体を共重合した場合も含む。xは30～100モル%、yは0～70モル%である(但し、x+y=100モル%である)。

【0041】6. 前記支持体が原紙の両面をポリオレフィン樹脂で被覆した紙支持体であることを特徴とする前記1～5に記載の何れか1項に記載のインクジェット記録用紙。

【0042】7. 前記1～6の何れか1項に記載のインクジェット記録用紙に水性インクを用いて記録することとを特徴とするインクジェット記録方法。

【0043】以下本発明を詳細に説明する。

【0044】本発明のインクジェット記録用紙に用いられる支持体としては、普通紙、アート紙、コート紙、及びキャストコート紙等の紙支持体、プラスチックフィルムや両面をポリオレフィンで被覆した紙支持体、或いはこれらの貼り合わせた複合支持体が用いられるが、高い光沢性を得る観点からプラスチックフィルム支持体又はポリオレフィンで両面を被覆した紙支持体が好ましく、特に好ましいのはポリオレフィンで紙支持体の両面を被覆した紙支持体である。

【0045】プラスチックフィルム支持体としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、トリアセチルセルロース、ポリ塩化ビニル、ポリイミド、ポリカーボネート、セロファンなどのプラスチックフィルム支持体等が好ましい。

【0046】これらのプラスチックフィルムは透明なもの、半透明なもの及び不透明なものを用途に応じて適宜使い分けることが出来る。

【0047】白色フィルムとする場合、少量の硫酸バリウム、酸化チタン、酸化亜鉛などの白色顔料をプラスチックフィルム支持体に含有させて得られた支持体をそのまま用いてもよく、また、透明なフィルム支持体の裏面側又はインク吸収性層側の支持体に近い側に白色顔料

(酸化チタン、硫酸バリウムなど)を有する層を設けた支持体であっても良い。

【0048】次に、特に好ましく用いられるポリオレフィンで両面を被覆した紙支持体について更に詳細に説明する。

【0049】紙支持体に用いられる原紙は木材パルプを主原料とし、必要に応じて木材パルプに加えてポリプロピレンなどの合成パルプ或いはナイロンやポリエステルなどの合成繊維を用いて抄紙される。木材パルプとしてはLBKP、LBSP、NBKP、NBSP、LDP、NDP、LUKP、NUKPの何れも用いることが出来るが短繊維分の多いLBKP、NBSP、LBSP、NDP、LDPをより多く用いることが好ましい。但し、LBSP及び又はLDPの比率は10重量%～70重量%が好ましい。

【0050】上記パルプは不純物の少ない化学パルプ(硫酸塩パルプや亜硫酸塩パルプ)が好ましく用いられ、又、漂白処理を行って白色度を向上させたパルプも有用である。

【0051】原紙中には、高級脂肪酸、アルキルケテンダイマー等のサイズ剤、炭酸カルシウム、タルク、酸化チタンなどの白色顔料、スターチ、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等の紙力増強剤、蛍光増白剤、ポリエチレングリコール類等の水分保持剤、分散剤、4級アンモニウム等の柔軟化剤などを適宜添加することが出来る。

【0052】抄紙に使用するパルプの濾水度はCSFの規定で200～500ccが好ましく、また、叩解後の繊維長がJIS-P-8207に規定される24メッシュ残分重量%と42メッシュ算分の重量%との和が30乃至70%が好ましい。なお、4メッシュ残分の重量%は20重量%以下であることが好ましい。

【0053】原紙の坪量は60～250gが好ましく、特に90～200gが好ましい。原紙の厚さは50～250μmが好ましい。

【0054】原紙は抄紙段階又は抄紙後にカレンダー処理して高平滑性を与えることも出来る。原紙密度は0.7～1.2g/m<sup>2</sup>(JIS-P-8118)が一般的である。更に原紙剛度はJIS-P-8143に規定される条件で20～200gが好ましい。

【0055】原紙表面には表面サイズ剤を塗布しても良く、表面サイズ剤としては前記原紙中に添加できるサイズ剤と同様のサイズ剤を使用できる。

【0056】原紙のpHはJIS-P-8113で規定された熱水抽出法により測定された場合、5～9であることが好ましい原紙表面及び裏面を被覆するポリオレフィンとしてはポリエチレンが特に好ましく、主として低密度のポリエチレン(LDPE)及び/又は高密度のポリエチレン(HDPE)であるが他のLLDPE(線状低密度ポリエチレン)やポリプロピレン等も一部使用す

ることが出来る。

【0057】特にインク受容層側のポリエチレン層は写真用印画紙で広く行われているようにルチル又はアナターゼ型の酸化チタンをポリエチレン中に添加し、不透明度及び白色度を改良したものが好ましい。酸化チタン含有量はポリエチレンに対して通常3~20重量%、好ましくは5~15重量%である。

【0058】原紙の表裏の膜厚はインク受容層やバック層を設けた後で低湿及び高湿化でのカールを最適化するように選択されるが、通常インク受容層側のポリエチレン層が20~50 $\mu$ m、バック層側が10~40 $\mu$ mの範囲である。

【0059】更に上記ポリエチレン被覆紙支持体は以下の特性を有していることが好ましい。

【0060】①引っ張り強さ：JIS-P-8113で規定される強度で縦方向が2乃至30Kg、横方向が1~20Kgであることが好ましい、

②引き裂き強度：JIS-P-8116による規定方法で縦方向が10~300g、横方向が20~400gが

③表面白色度：JIS-Z-8722に記載された方法で測定し、JIS-Z-8729に従って表示したとき、 $L^*$ は85%以上、特に90%以上が好ましい。また、 $(a^*, b^*)$ は(-2, 2)、(4, 2)、(4, -8)及び(-3, -8)で囲まれる範囲の色調が好ましい、

【0062】⑨不透明度：JIS-P-8138に規定された方法で測定したときに50%以上、特に90%以上、最も好ましくは94%以上が好ましい。

【0063】上記支持体と記録層の接着強度を大きくする等の目的で、記録層の塗布に先立って、支持体にコロナ放電処理や下引処理等を行うことが好ましい。

【0064】本発明は、支持体上に親水性バインダー、無機微粒子及びカチオン型の水溶性媒染剤を有する記録層を少なくとも1層有する。

【0065】上記無機微粒子としては、低屈折率で粒径の小さな無機微粒子が好ましく、例えば、シリカ、コロイダルシリカ、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、ペーマイト水酸化アルミニウム又はその水和物等が挙げられるが、これらの中で好ましくはシリカである。

【0066】シリカ微粒子は製造法により乾式法と湿式法に大別され、乾式法微粒子シリカとしてはハロゲン化珪素の高温での気相法加水分解による方法、及びケイ砂とコークスを電気炉でアーク法により加熱還元酸化しこれを空気酸化する方法が知られている。また、湿式法シリカとしては珪酸塩の酸分解により活性シリカを生成した後、適度に重合させて凝集・沈殿させて得られる。

【0067】本発明はシリカ微粒子の中でも、特に気相法により合成された微粒子シリカが特に高い空隙率、強い皮膜強度及び高い光沢性が得られる点で好ましい。

【0068】上記無機微粒子の平均粒径は、その1次粒子として30nm以下のものが用いられる。

【0069】1次粒子としての平均粒径が30nmを超

好ましい、

③クラーク剛度：20~400g/100が好ましい、

④圧縮弾性率 $\geq 10^3$ Kgf/cm<sup>2</sup>、

⑤表面平滑度：JIS-P-8119に規定されるベック平滑度が500秒以上、特に1000秒以上が好ましい、

⑥表面粗さ：JIS-B-0610に規定された方法で測定された断面曲線から、カットオフ値0.8mmの条件下で導かれるろ波うねり曲線について、基準調2.5mmとしてろ波最大うねりを測定したときに、その任意の測定点100個で最大うねりが6 $\mu$ m以上の点が5個以内であること、また、10点平均粗さが4 $\mu$ m以内であるのが好ましい、

⑦表面光沢度：JIS-Z-8741に規定された方法で75度の角度で測定した時、30%以上、好ましくは70%以上、特に好ましくは90%以上、

【0061】

【外1】

える粒子を使用した場合、カチオン型の水溶性ポリマー媒染剤と凝集をより起こしやすく成り、その場合の凝集粒子もより粗大粒子となって光沢性が低下してしまう。特に好ましい1次粒子の粒径は20nm以下である。

【0070】1次粒子の平均粒径の下限は特に限定されないが粒子の製造上の観点から通常3nm以上、特に6nm以上が好ましい。

【0071】上記において無機微粒子の平均粒径は、粒子そのもの或いは空隙層の断面や表面を電子顕微鏡で観察し、100個の任意の粒子の粒径を求めてその単純平均値(個数平均)として求められる。ここで個々の粒径はその投影面積に等しい円を仮定した時の直径で表したものである。

【0072】本発明のインクジェット記録用紙においては、上記1次粒子の平均粒径が30nm以下の無機微粒子と共に1次粒子の平均粒径が30nmを越える無機微粒子を併用することも可能であるが、この場合、30nmを超える無機微粒子の比率は全無機微粒子に対して50重量%以下が好ましく、より好ましくは20重量%以下である。

【0073】本発明のインクジェット記録用紙に用いられるカチオン型の水溶性ポリマー媒染剤は、従来インクジェット記録用紙で公知の媒染剤のうち、水溶性でかつ平均分子量が5万以下のポリマーが用いる。

【0074】ここで水溶性であるというのは、ポリマー媒染剤が乳化重合などで合成された際に得られるようなラテックス状の粒子を形成していない状態で水溶性で

あることを示し、好ましくは溶液重合により重合された媒染剤である。

【0075】また、水溶性というのは単に水中で可溶である場合他に、メタノール、イソプロピルアルコール、アセトン、酢酸エチルなどの如き水混和性の有機溶媒と水との混合溶媒に可溶なポリマーも含まれる。この場合、水混和性の有機溶媒の量は溶媒全量に対して通常50重量%以下のものが用いられる。

【0076】また、水溶性であるとは、上記溶媒に、ポリマーが室温で通常1重量%以上の溶解度を示すものを言う。

【0077】上記水溶性のカチオン型媒染剤の平均分子量は5万以下であることが必要である。平均分子量が5万を超える媒染剤を使用した場合、無機微粒子との凝集が形成され易くなり、記録層の光沢が劣化する。好ましくは平均分子量が3万以下の媒染剤が用いられる。

【0078】平均分子量の下限は塗布液の凝集防止の観点からは制約を受けないが、耐湿性や耐水性の観点から2000以上、好ましくは5000以上の媒染剤が用いられる。

【0079】なお、上記水溶性のポリマー媒染剤の平均分子量は、重合終了後の数平均分子量のことであり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーから求めたポリスチレン換算値を意味する。

【0080】本発明の水溶性のカチオン型の媒染剤としては、前述の如く公知の媒染剤の中から適宜選択して使用することが出来る。そのような媒染剤は、分子構造中に少なくとも1個の4級アンモニウム塩基を有する繰り返し単位を持つポリマーであるが、そのようなポリマー媒染剤の中でも特に前記一般式(1)で表されるポリマー媒染剤が特に無機微粒子との凝集防止が小さく、また耐光性の劣化が小さいことや経時で着色などの悪影響が少ないために好ましい。

【0081】一般式(1)において、Rは水素原子又は炭素原子数が1～4のアルキル基を表すが水素原子又はメチル基が好ましい。

【0082】R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>はそれぞれ独立に炭素原子数が1～4のアルキル基を表すが、水酸基、カルバモイル基、スルホンアミド基、ハロゲン原子などで置換されていても良い。好ましくはR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>が何れもメチル基の場合である。

【0083】Yは酸素原子又は-N(R<sub>4</sub>)-基(R<sub>4</sub>は水素原子又はアルキル基)を表すが、好ましくは酸素原子である。

【0084】Jは2価の連結基を表すが-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- (nは1～4の整数を表す)が好ましい。

【0085】X<sup>-</sup>は陰イオンを表し、例えばハロゲンイオン(塩素イオン、臭素イオン、ヨ素イオン)、硫酸イオン、アルキル硫酸イオン(例えばメチル硫酸イオン、エチル硫酸イオンなど)、アリールスルホン酸イオン(例えばp-トルエンスルホン酸イオン等)、酢酸イオンなどである。xは30～100モル%、yは0～70モル%である(x+y=100モル%である)。

【0086】一般式(1)で表されるカチオン基を含む単量体は2種以上を共重合させることもできる。

【0087】Qはエチレン性不飽和基を有しカチオン性基を有さない単量体から誘導される繰り返し単位を表すが、Qを構成する単量体の(無機性/有機性)比は0.5以上である。ここで、(無機性/有機性)比とは有機化合物の無機性と有機性の割合を示すパラメーターであり、その詳細は有機概念図-基礎と応用-(甲田善生著、昭和59年5月10日、三共出版株式会社発行)の1～31頁に記載されている。

【0088】(無機性/有機性)の比が大きくなると化合物の無機性の割合が増大し、逆に(無機性/有機性)の比が低下すると無機性の割合が低下するものであるが、本発明においてはQとして(無機性/有機性)の比が大きいものが無機微粒子との凝集がより少なくなることから好ましい。Qを構成する単量体の好ましい(無機性/有機性)の比は0.5～3であり、特に0.5～2.5が最も好ましい。

【0089】Qを構成する単量体はその分子構造中にカルボキシル基やスルホ基などのアニオン性の解離性基を含有していないことが好ましい。

【0090】また、Qを構成する単量体は2種以上を併用して重合していても良いが、この場合であっても、それぞれが上記のQを満たすべき条件を満足しているのが好ましい。

【0091】上記Qで表される繰り返し単位を形成する単量体の例を以下に示す。

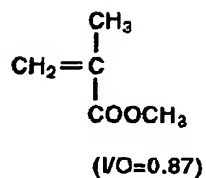
【0092】

【化3】

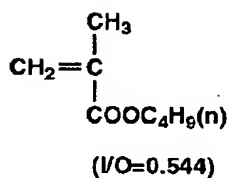


13

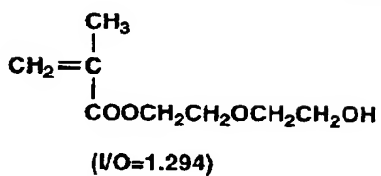
Q-1



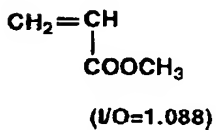
Q-3



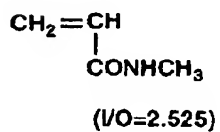
Q-5



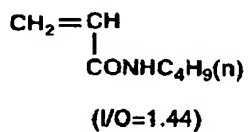
Q-7



Q-9

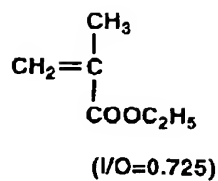


Q-11

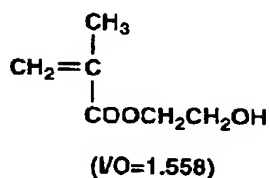


14

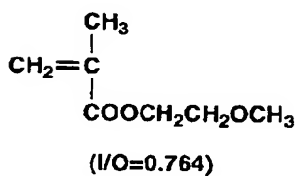
Q-2



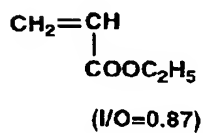
Q-4



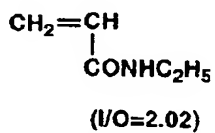
Q-6



Q-8



Q-10



【0093】なお、(無機性/有機性)の比率を(I/O)で表した。

【0094】本発明で好ましく用いられる一般式(1)で表されるポリマー媒染剤の具体例を以下に示すが本発

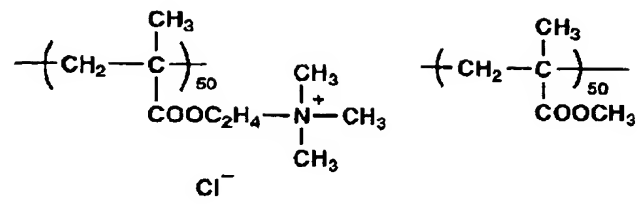
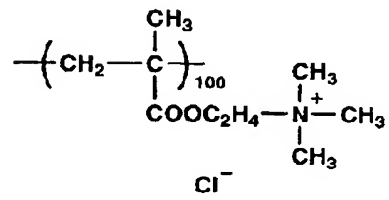
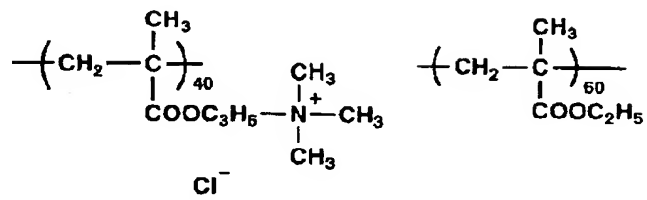
明はこれらに限定されることはない。

【0095】

【化4】

15

16

**Mor-1****Mor-2****Mor-3**

【0096】

【化5】

30

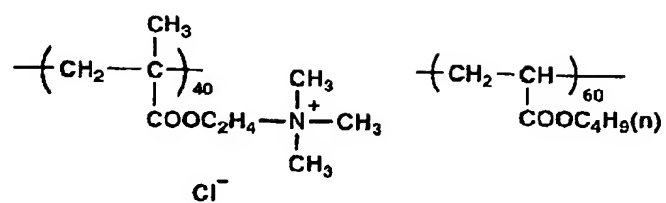
40

50

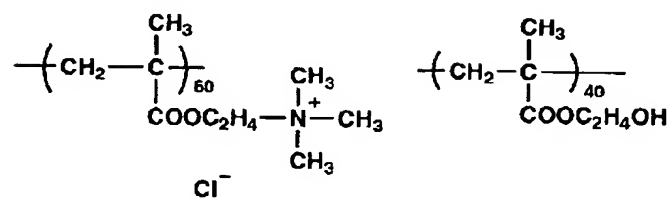
17

18

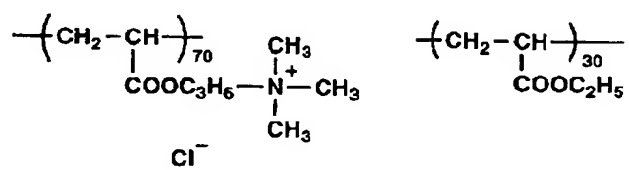
Mor-4



Mor-5



Mor-6



【0097】

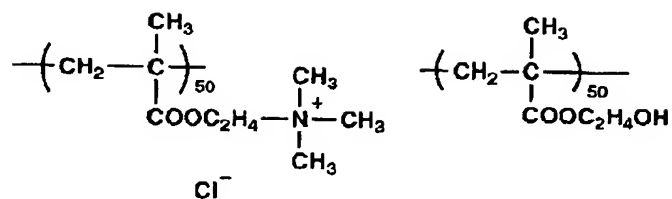
【化6】

30

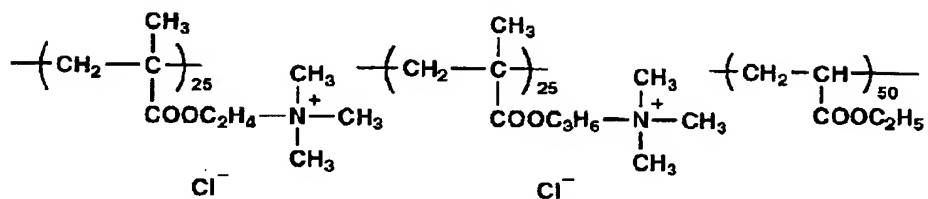
40

50

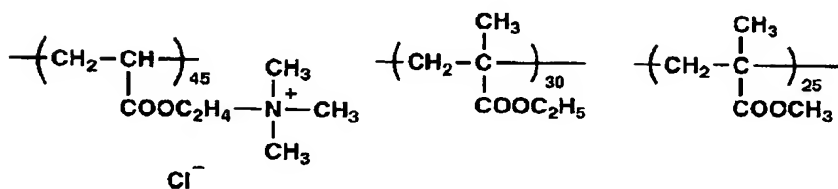
## Mor-7



## Mor-8



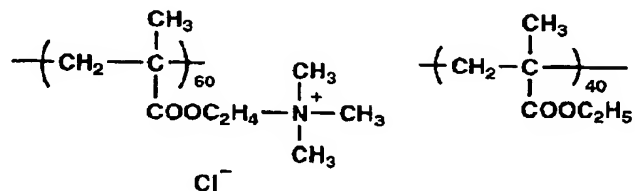
## Mor-9



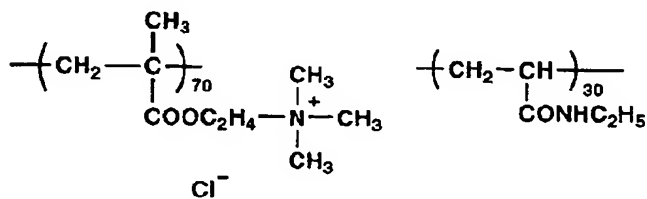
【0098】

【化7】

## Mor-10



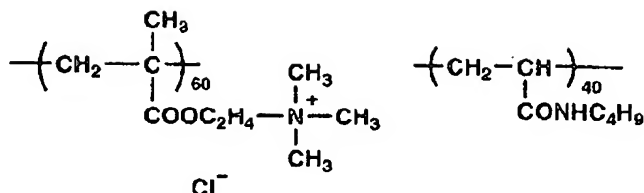
## Mor-11



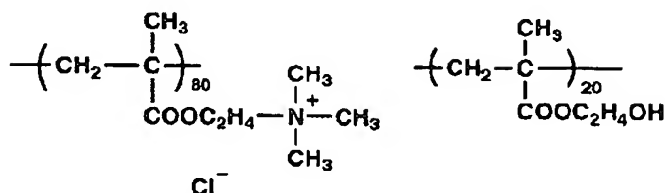
【0099】

【化8】

## Mor-12



## Mor-13



【0100】本発明のインクジェット記録用紙において、良好な造膜性を得る観点から、親水性バインダー、無機微粒子及びカチオン型の水溶性ポリマー媒染剤を含有する記録層を含有している。

【0101】上記本発明の親水性バインダーとしては、ポリビニルアルコール及びその誘導体、ポリアルキレンオキサイド、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ゼラチン、ヒドロキシルエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、プルラン、カゼイン、デキストラン等を用いることができるが、特にポリビニルアルコール又はその誘導体が好ましい。中でも平均重合度が1000以上、特に平均重合度が2000以上のポリビニルアルコール又はその誘導体が好ましく用いられる。また、ケン化度は70～100%が好ましく、特に80～100%が最も好ましい。

【0102】上記親水性バインダーは2種以上併用することもできるが、この場合であってもポリビニルアルコール又はその誘導体を少なくとも50重量%以上含有しているのが好ましい。

【0103】上記ポリビニルアルコール誘導体としては、カチオン変性ポリビニルアルコールアニオン変性ポリビニルアルコール又はノニオン変性ポリビニルアルコールが挙げられる。

【0104】カチオン変性ポリビニルアルコールは、カチオン性基を有するエチレン性不飽和単量体と酢酸ビニルとの共重合体をケン化することにより得られる。

【0105】カチオン性基を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えばトリメチルー（2-アクリルアミド-2，2-ジメチルエチル）アンモニウムクロライド、トリメチルー（3-アクリルアミド-3，3-ジメチルプロピル）アンモニウムクロライド、N-ビニルイミダゾール、N-ビニル-2-メチルイミダゾール、N

（3-ジメチルアミノプロピル）メタクリルアミド、ヒドロキシルエチルトリメチルアンモニウムクロライド、トリメチルー（メタクリルアミドプロピル）アンモニウムクロライド、N-（1，1-ジメチルー3-ジメチルアミノプロピル）アクリルアミド等が挙げられる。

【0106】カチオン変性ポリビニルアルコールのカチオン変性基含有単量体の比率は、酢酸ビニルに対して0.1～10モル%が好ましく、より好ましくは0.2～5モル%である。

【0107】カチオン変性ポリビニルアルコールの重合度は通常500～4000、好ましくは1000～4000が好ましい。

【0108】また、酢酸ビニル基のケン化度は通常60～100モル%、好ましくは70～99モル%である。

【0109】アニオン変性ポリビニルアルコールは例えば、特開平1-206088号公報に記載されているようなアニオン性基を有するポリビニルアルコール、特開昭61-237681号、及び同63-307979号公報に記載されているような、ビニルアルコールと水溶性基を有するビニル化合物との共重合体及び特開平7-285265号公報に記載されているような水溶性基を有する変性ポリビニルアルコールが挙げられる。

【0110】また、ノニオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば、特開平7-9758号公報に記載されているようなポリアルキレンオキサイド基をビニルアルコールの一部に付加したポリビニルアルコール誘導体、特開平8-25795号公報に記載された疎水性基を有するビニル化合物とビニルアルコールとのブロック共重合体等が挙げられる。

【0111】次に親水性バインダー、無機微粒子及びカチオン型の水溶性ポリマー媒染剤を含有する記録層の各々の添加量について以下に説明する。

【0112】上記無機微粒子含有層は高いインク吸収速度と十分なインク吸収容量を有する必要がある、そのために該層は空隙を有していることが好ましい。このような空隙を形成するために、水溶性ポリマー媒染剤と親水性バインダーの総和に対する無機微粒子の量は重量比で2倍以上含有されることが好ましく、より好ましくは3倍以上、最も好ましくは4倍以上である。無機微粒子の量が少ない場合には、空隙の形成される割合が低下してインク吸収速度が低下してくる。

【0113】無機微粒子の含有量の上限は皮膜の造膜性により決まるが、この量は乾燥膜厚、親水性バインダー、水溶性ポリマー媒染剤、更には無機微粒子の種類によっても変わる。通常は親水性バインダーと水溶性ポリマー媒染剤の総和に対して無機微粒子の比率は重量比で20倍以下が好ましく、より好ましくは15倍以下である。

【0114】また、上記親水性バインダーの水溶性ポリマー媒染剤に対する比率は重量比で通常0.2～1.0の範囲である。

【0115】無機微粒子含有層の膜厚は必要とされる空隙容量や皮膜の空隙率によって変わるが、通常乾燥膜厚として20～50 $\mu\text{m}$ 程度である。また、空隙容量はインクジェット記録用紙1 $\text{m}^2$ 当たり10～35 $\text{ml}$ である。

【0116】但し、空隙容量はJ. TAPPI 紙パルプ試験方法 No. 51-87紙及び板紙の液体吸収性試験方法(プリストー法)に記載された方法で記録用紙のインク吸収性側を測定した時、吸収時間が2秒における液体転移量( $\text{ml}/\text{m}^2$ )で表される。なお、この時使用する液体は純水(イオン交換水)であるが、測定面積の判別を容易にするために2%未満の水溶性染料を含有していても良い。

【0117】本発明のインクジェット記録用紙の前記空隙層中には前記親水性バインダーと架橋し得る硬膜剤を添加するのが空隙層の造膜性の改良、皮膜の耐水性及び本発明の目的である印字後の皮膜強度を改善する点で好ましい。

【0118】そのような硬膜剤としてはエポキシ基、エチレンイミノ基、活性ビニル基等を含有する有機硬膜剤、クロムみょうばん、ほう酸、或いはほう砂等の無機硬膜剤が挙げられる。

【0119】親水性バインダーがポリビニルアルコールである場合には特に、分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有するエポキシ系硬膜剤、ほう酸又はその塩、ほう砂が好ましい。ほう酸としてはオルトほう酸だけでなく、メタほう酸や次ほう酸等も使用出来る。

【0120】上記硬膜剤の添加量は上記親水性バインダー1 $\text{g}$ 当たり1～200 $\text{mg}$ が好ましく、より好ましくは2～100 $\text{mg}$ である。

【0121】本発明のインクジェット記録用紙のインク

受容性層側の任意の層中には、必要に応じて各種の添加剤を含有させることが出来る。

【0122】例えば、特開昭57-74193号公報、同57-87988号公報及び同62-261476号公報に記載の紫外線吸収剤、特開昭57-74192号、同57-87989号公報、同60-72785号公報、同61-146591号公報、特開平1-95091号公報及び同3-13376号公報等に記載されている退色防止剤、アニオン、カチオン又は非イオンの各種界面活性剤、特開昭59-42993号公報、同59-52689号公報、同62-280069号公報、同61-242871号公報及び特開平4-219266号公報等に記載されている蛍光増白剤、硫酸、リン酸、酢酸、クエン酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等の $\text{pH}$ 調整剤、消泡剤、ジエチレングリコール等の潤滑剤、防腐剤、増粘剤、帯電防止剤、マトリ剤等の公知の各種添加剤を含有させることもできる。

【0123】本発明のインクジェット記録用紙は、前記した空隙層を有する記録層を2層以上有していても良く、この場合、2層以上の空隙層の無機微粒子の親水性バインダーに対する比率はお互いに異なっているようにもよい。

【0124】また、上記空隙層以外に、空隙層を有さず、インクに対して膨潤性の層を有していても良い。

【0125】このような膨潤層は空隙層の下層(支持体に近い側)或いは空隙層の上層(支持体から離れた側)に設けても良く、更には空隙層が2層以上有る場合には空隙層の間に設けられても良い。かかる膨潤性層には通常親水性バインダーが用いられ、ここに用いられる親水性バインダーの例としては、前記空隙層に用いられる親水性バインダーが挙げられる。

【0126】本発明のインクジェット記録用紙のインク吸収性側とは反対側にはカール防止や印字直後に重ね合わせた際のくっつきやインク転写を更に向上させるために種々の種類のバック層を設けることが好ましい。

【0127】バック層の構成は支持体の種類や厚み、インク吸収性層の構成や厚みによっても変わるが一般には親水性バインダーや疎水性バインダーが用いられる。バック層の厚みは通常は0.1～10 $\mu\text{m}$ の範囲である。

【0128】また、バック層には他のインクジェット記録用紙とのくっつき防止、筆記性改良、更にはインクジェット記録装置内での搬送性改良のために表面を粗面化できる。この目的で好ましく用いられるのは粒径が2～20 $\mu\text{m}$ の有機又は無機の微粒子である。

【0129】次に本発明のインクジェット記録用紙に使用する水性インクについて以下に説明する。

【0130】本発明のインクジェット記録方法は本発明の請求項1～6のいずれか1項に記載のインクジェット記録用紙に水性インクを用いて記録するインクジェット記録方法である。

【0131】水性インクは、通常は水溶性染料及び液媒体、その他の添加剤から成るインクジェット記録液である。水溶性染料としてはインクジェットで公知の直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料或いは食品用色素等の水溶性染料が使用できるが直接染料、又は酸性染料が好ましい。

【0132】水性インクの溶媒は水を主体としてなるが、インク液が乾燥した際に染料が析出してノズル先端やインク供給経路での目詰まりを防止するために、通常沸点が約120℃以上で室温で液状の高沸点有機溶媒が使用される。高沸点有機溶媒は水が蒸発した際に染料などの固形成分が析出して粗大析出物の発生を防止する作用を持つために水よりはるかに低い蒸気圧を有することが要求される一方、水に対して混和性が高い必要がある。

【0133】そのような目的で高沸点有機溶媒としては高沸点の有機溶媒が通常多く使用されるが、具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、グリセリンモノメチルエーテル、1, 2, 3-ブタントリオール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 4-ペンタントリオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、トリエタノールアミン、ポリエチレングリコール（平均分子量が300以下）等のアルコール類が挙げられる。また、上記した以外にも、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等も使用できる。

【0134】これらの多くの高沸点有機溶剤の中でも、ジエチレングリコール、トリエタノールアミンやグリセリン、トリエタノールアミン等の多価アルコール類、トリエチレングリコールモノブチルエーテルの多価アルコールの低級アルキルエーテル等は好ましいものである。

【0135】水性インクが含有するその他の添加剤としては、例えばpH調節剤、金属封鎖剤、防カビ剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、湿潤剤、界面活性剤、及び防錆剤、等が挙げられる。

【0136】水性インクはインクジェット記録用紙に対する濡れ性が良好にする目的及びインクジェットノズルからの吐出を安定化させる目的で、25℃において、25~50 dyne/cm、好ましくは28~40 dyne/cmの範囲内の表面張力を有するのが好ましい。

【0137】また、水性インクの粘度は通常25℃において2~8 cp、好ましくは2.5~5 cpである。

【0138】水性インクのpHは通常4~10の範囲である。

【0139】インクノズルから吐出される最小インク液滴としては1~30×10<sup>-3</sup> mlの容量の場合、インクジェット記録用紙上で約20~60 μmの直径の最小ド

ット径が得られるので好ましい。このようなドット径で印字されたカラープリントは高画質画像を与える。好ましくは2~20×10<sup>-3</sup> mlの容積を有する液滴が最小液滴として吐出される場合である。

【0140】また、前記水性インクが、少なくともマゼンタ及びシアンについて、各々濃度が2倍以上異なる2種類のインクで記録する方式において、ハイライト部では低濃度のインクが使用されるためにドットの識別がしにくくなるが、本発明はかかる記録方式を採用した場合も適用できる。

【0141】インクジェット記録方法において、記録方式としては、従来公知の各種の方式を用いることができ、その詳細は例えば、インクジェット記録技術の動向（中村孝一編、平成7年3月31日、日本科学情報株式会社発行）に記載されている。

【0142】本発明のインクジェット記録方法において、最大インク量における高沸点有機溶媒量に対する空隙容量を3倍以上にする方法は高沸点有機溶媒のインク中の比率を下げる、最大吐出インク量を出来るだけ少なくする、記録用紙の空隙容量の膜厚を出来るだけ多くする等の方法を適宜組み合わせて最適な条件を設定し選択される。

【0143】

【実施例】以下に本発明を実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

【0144】実施例-1

160 g/m<sup>2</sup>の写真用原紙の両面をポリエチレンで被覆した紙支持体（記録面側の厚さ40 μmのポリエチレン層中にアナターゼ型二酸化チタンを13重量%含有。裏面側のポリエチレン層の厚みは25 μmでポリエチレン層の上にTg=65℃のアクリル系ラテックス樹脂を固形分として0.6 g/m<sup>2</sup>及び平均粒径が約13 μmのシリカをマット剤として0.3 g/m<sup>2</sup>含有するバック層を有する）を用意した。

【0145】次に平均粒径が約7 nmの1次微粒子シリカ粉末150 gを純水1000 ml中に添加し、高速ホモジナイザーで分散して青白い澄明な分散液を得た。次にこのシリカ水分散液（I）中に、平均重合度が3500でケン化度が88%の1.6%ポリビニルアルコール水溶液（II）（酢酸エチルを6重量%含有）1000 mlを徐々に添加した。ついで硬膜剤として4%ほう砂水溶液40 mlを添加し、更に表1に示す各種の媒染剤を固形分がポリビニルアルコールに対して25重量%に成るように添加し、高速ホモジナイザーにて分散して白色半透明状の塗布液を得た。

【0146】ついで上記のようにして得られた40℃の塗布液を、上記のポリエチレン被覆紙の記録面側に塗布し、塗布皮膜温度が15℃以下に成るようにいったん冷却させた（20秒間）。ついで20℃の風を30秒間、25℃の風を30秒間、35℃の風を60秒間、更に4

5℃の風を120秒間順次吹き付けて乾燥し、更に25℃、相対湿度50%の雰囲気を通気させて調湿して表1に示すようなインクジェット記録用紙を作製した。

【0147】得られたインクジェット記録用紙について以下の項目について評価した。

【0148】(1) 空隙容量

熊谷理機工業株式会社製、Bristow試験機II型(加圧式)を使用し、接触時間2秒間における転移量( $\text{ml}/\text{m}^2$ )を空隙容量として求めた

(2) インク吸収性

空隙容量を測定したのと同じ試験機を用い、接触時間が0.5秒における転移量( $\text{ml}/\text{m}^2$ )からインク吸収性を求めた

(3) 光沢度

日本電色工業株式会社製変角光度計(VGS-101D

P)で75度鏡面光沢を測定した

(4) 耐水性

上記の各インクジェット記録用紙に、ヒューレッドバックカード製インクジェットプリンターDeskjet 850Cでマゼンタ単色で反射濃度が約1.0に成るように印字し、印字後、純水中で室温で12時間放置してから反射濃度を再度測定した。純水に浸漬する前の濃度に対して浸漬後の反射濃度の残存率を求め耐水性とした

(5) 耐光性

10 上記の(4)で作製した試料をキセノンフェードメーターで100時間照射し、退色後の反射濃度を測定して初濃度に対する色素残存率として求めた。

【0149】結果を表1に示す。

【0150】

【表1】

インクジェット 記録用紙	媒 染 剤		空隙 容量	インク 吸収性	光沢度 (%)	耐水性 (%)	耐光性 (%)
	組 成	平均分子量					
-1 (比較例)	未 添 加	---	23	13	61	0	72
-2 (本発明)	Mor-9	3,000	22	13	61	61	68
-3 (本発明)	Mor-9	6,000	22	12	60	92	67
-4 (本発明)	Mor-9	20,000	22	11	58	96	66
-5 (本発明)	Mor-9	40,000	21	12	56	98	67
-6 (比較例)	Mor-9	80,000	22	11	40	98	66
-7 (本発明)	Mor-3	4,000	22	12	61	82	62
-8 (本発明)	Mor-3	8,000	22	12	61	95	61
-9 (本発明)	Mor-3	16,000	21	11	60	98	62
-10 (本発明)	Mor-3	42,000	21	11	57	98	63
-11 (比較例)	Mor-3	110,000	21	11	31	98	62

【0151】表1の結果から、媒染剤を添加したインクジェット記録用紙は何れも耐水性が大幅に改善され、特に平均分子量として5000以上の媒染剤を使用したインクジェット記録用紙の耐水性が優れている。

【0152】また、光沢度は平均分子量が5万を超えない媒染剤を使用した場合に劣化が少ないことがわかる。

【0153】実施例-2

実施例1において、使用したポリマー媒染剤を表2に示

すものに変更してインクジェット記録用紙-21~27を作製した。

【0154】ここで使用した媒染剤M-1、M-2、M-3及びM-4を以下に示す。

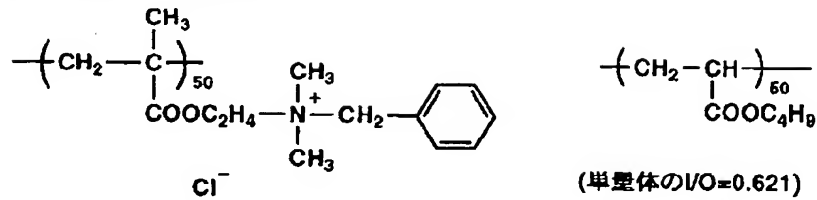
【0155】実施例-1と同様の評価を繰り返し、表2に示す結果を得た。

【0156】

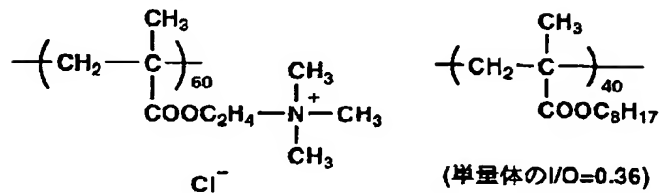
【化9】



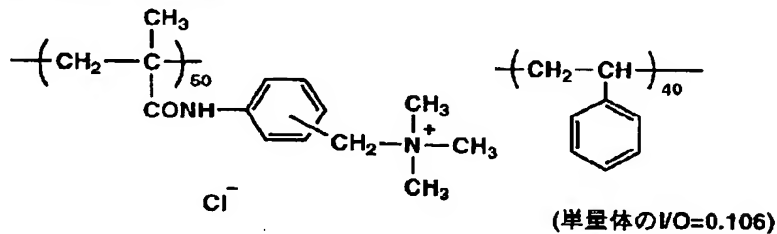
## M-1(水溶性媒染剤)



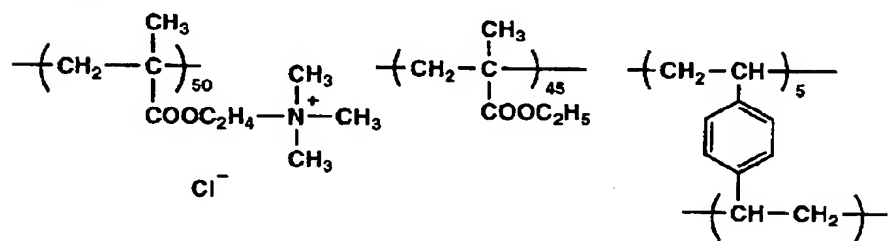
## M-2(水溶性媒染剤)



## M-3(水溶性媒染剤)



## M-4(ラテックス媒染剤)



【0157】

【表2】

インクジェット 記録用紙	媒 染 剤		空填容量	インク 吸収性	光沢度 (%)	耐水性 (%)	耐光性 (%)
	組 成	平均分子量					
-21 (本発明)	M-1	20,000	23	13	50	96	52
-22 (比較例)	M-1	70,000	22	12	21	97	50
-23 (本発明)	M-2	30,000	22	11	49	96	50
-24 (比較例)	M-2	100,000	21	12	11	97	49
-25 (本発明)	M-3	30,000	22	11	51	98	45
-26 (比較例)	M-3	90,000	22	12	17	99	49
-27 (比較例)	M-4	---	24	12	8	98	52

【0158】表2の結果から、媒染剤を例示媒染剤から 50 水溶性のM-1～3に変更しても平均分子量が5万以下

であれば光沢の低下が比較的少ないことがわかる。しかし、実施例-1との比較から特に好ましい例示媒染剤を使用した記録用紙に比べれば光沢の低下が若干大きく、また、耐光性も例示媒染剤に比べて稍劣化幅が大きい。

【0159】一方、水溶性媒染剤に比較して、ラテックス重合媒染剤M-4を使用した場合には光沢の低下は著しいものであった。

【0160】実施例-3

インクジェット 記録用紙	シリカ		空隙 容量	インク 吸収性	光沢度 (%)	耐水性 (%)
	種類	平均粒径 (1次粒子) (nm)				
-31 (本発明)	コロイダルシリカ	20	15	8	67	98
-32 (本発明)	気相法シリカ	12	22	11	54	98
-33 (本発明)	気相法シリカ	20	19	12	52	97
-34 (比較例)	気相法シリカ	50	18	12	15	98

【0162】表3の結果から、湿式法により合成されたコロイダルシリカを使用した場合には空隙容量が低下し、またインク初期吸収性も低下しているが粒径が本発明の範囲内である30nm以下であるために高い光沢性を示す。

【0163】また、気相法シリカの中で見ると、粒径が30nmを超えるシリカを使用した場合には凝集粒子の粒径が増大したために光沢度が大きく低下している。

実施例-1で作製したインクジェット記録用紙-4においてシリカとして表3に示すようなシリカに変更した以外は実施例-1と同様にしてインクジェット記録用紙を作製し、実施例-1と同様にして評価した。結果を表3に示す。

【0161】

【表3】

【0164】

【発明の効果】本発明によるインクジェット記録用紙及びインクジェット記録方法は、支持体上に無機微粒子を含有する空隙層を記録層として有する記録用紙の、空隙層中にカチオン性の媒染剤を添加して高い耐水性を達成し、無機微粒子とカチオン性ポリマーとの間で凝集物の形成を無くして光沢性を低下させない優れた効果を有する。

フロントページの続き

(72)発明者 小野寺 明

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社  
社内